





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

Sistema de Generación de Energía utilizando baterías tipo *BAGDAD* elaboradas con materiales reciclados

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE: MAESTRÍA EN SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA

NOMBRE DEL SUSTENTANTE: Jazmín Jovanna Gómez Rayo DIRECTOR (ES): Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

CUERNAVACA, MORELOS Mayo, 2019





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS





Resumen

La generación de energías alternativas en un mundo donde el medio ambiente decae diariamente por el uso excesivo de combustibles fósiles que generan gas de efecto invernadero y emiten dióxido de carbono CO₂; es importante debido a que se pueden utilizar los residuos sólidos urbanos. Los cuales se pueden utilizar como fuente de energía como materia prima generando otros productos. Este proyecto surge de la necesidad de generar energía con materiales considerados como no tener vida útil y que solo generan desperdicios que propician el uso de suelo en centro de acopios. Los metales de desecho utilizados fueron latón y acero al carbón. Se propuso el esquema de la Bateria de Bagdad para la realización del proyecto. Para la evaluación de la batería se utilizaron las técnicas de voltaje y corriente gálvanica, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, además se realizó el análisis de imágenes de micrografía de Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).





Abstract

The generation of alternative energy in a world where the environment daily declines by overuse of fossil fuels that they generate greenhouse gas and emit carbon dioxid CO₂; It's important because municipal solid waste can be used. Which can be used as a source of energy as raw material producing other products. This project arises from the need to generate energy with materials considered as not having life and that only generate waste that encourage land use in storages centres. Used scrap metals were brass and steel to carbon. Proposed scheme of the Baghdad battery for the realization of the project. For the evaluation of the battery voltage and galvanic current techniques were used Electrochemical impedance spectroscopy, also realized analysis of images from scanning electronic microscope of scanning micrograph (SEM).





Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de este proyecto. Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) por el acceso a sus instalaciones para llevar a cabo el proyecto.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

A mis asesores, Dr. Jorge Uruchurtu Chavarín y Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos por su soporte y orientanción para desarrollar el proyecto. Agradezco también a mis sinodales los doctores: Dr.Gonzalo González Rodríguez, Dr. René Guardian Tapia, Dra. Miriam Flores Domínguez.

Dedicatorias

A mi familia por creer en mí y ser mi apoyo incondicional siempre. Amigos gracias por todos los consejos, por ser constantes todos estos años a pesar de las obligaciones. A mis amistades que conocí en la Maestría por estos dos años de convivencia tanto en el salón de clases como los del laboratorio donde siempre era el lugar perfecto para pedir ayuda, gracias por sus aportaciones.



CIICA



INDICE

Capítulo 1. Antecedentes	11
1.1 Residuos Sólidos Urbanos:	14
1.2 Tipos de Pila	19
1.3 Costo por disposición de pilas:	19
1.4 JUSTIFICACIÓN	20
1.5 HIPÓTESIS	21
1.6 OBJETIVO GENERAL	21
1.6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
Capítulo 2 Marco Teórico	22
2.1 Acero al carbón	22
2.2 Latón	26
2.3 Nanotubos	27
2.3.1 Tipos de nanotubos:	29
2.3.2 Propiedades:	30
2.3.3 Propiedades electrónicas	30
2.3.4 Propiedades térmicas	30
2.3.5 Propiedades mecánicas	31
2.4 Técnicas Electroquímicas	31
2.4.1 Curvas de Polarización	31
2.4.2 Ruido Electroquímico	35
2.4.4 Impedancia Electroquímica (EIE)	39
2.4.5 Diagrama de Nyquist	40
2.4.6 Gráficos de Bode	41
2.5 Microscopía Electrónica de Barrido	42
Capítulo 3. Desarrollo Teórico/ Experimental	45





3.1 Material Utilizado
3.2 Caracterización electroquímica de los electrodos
4.3 Caracterización de la superficie de los electrodos
3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)
Capítulo 4 Resultados
4.1 Técnicas electroquímicas
4.2 Curvas de Polarización
4.3 Pruebas a distintos pH con diferente relación de area de los electrodos
4.4. Voltaje y Corriente Gálvanica de los electrodos de trabajo (relación de área 1:1), sin tratamiento en función del tiempo de inmersión
4.5. Electrodos tratados
4.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)74
4.6 Voltaje y Corriente del par galvánico en pH 1276
4.7 Voltaje y Corriente del par galvánico en pH 1377
4.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en pH 12
4.8.1 Diagrama de Nyquist y Bode pH 1279
4 8.2 Superficie de los electrodos de trabajo después de la prueba con pH12.82
4.9 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en pH 13 82
4.9.1 Diagrama de Bode y Nyquist pH 1383
4 9.2 Superficie de los electrodos de trabajo después de la prueba con pH14.86
CONCLUSIONES
Referencias





Lista de tablas

Tabla 1 Residuos Sólidos Urbanos a nivel mundial	11
Tabla 2 Generación de residuos sólidos urbanos por tipo de residuo, 2000 a 2013	
(miles de toneladas)	15
Tabla 3 Promedio diario de residuos sólidos urbanos recolectados por municipio y	
delegación, 2014	16
Tabla 4 Promedio diario de cobre, bronce y plomo recolectado en centros de acopio	17
Tabla 5 Promedio diario de fierro, lámina y acero recolectado en centros de acopio	18
Tabla 6 Clasificación por tipos de residuos sujetos a condiciones particulares de	
manejo	18
Tabla 7 Análisis elemental del acero reciclado utilizado	45
Tabla 8 Análisis elemental del latón reciclado utilizado	45
Tabla 9 Resumen de datos electroquímicos obtenidos	56
Tabla 10 Datos electroquímicos del potencial y corriente galvánica del sistema para	
relaciones de área Fe/CuZn (1:2) y (2:1) obtenidos a pH 10	65
Tabla 11 Datos electroquímicos del potencial y corriente galvánica del sistema para	
relaciones de área Fe/CuZn (1:2) y (2:1) obtenidos a pH 12	65
Tabla 12 Datos electroquímicos del potencial y corriente gálvanica del sistema para	
relaciones de área Fe/CuZn (1:2) y (2:1) obtenidos a pH 13	65

Lista de Figuras

Figura 1 Esquema de la batería de Bagdad	20
Figura 2 Diagrama de fases de acero al carbón	22
Figura 3 Microestructura de un acero al carbón típico	23
Figura 4 Nanotubos de carbono observados por Radushkevich y Lukyanovich	27
Figura 5 Nanotubo obtenido por Orbelin	28
Figura 6 Nanotubo monocapa	29
Figura 7 Nanotubo de múltiples capas	29
Figura 8 Curva de polarización de acero al carbón en ácido súlfurico 1N A 30º C y	
diagrama de Evans (línea discontinua)	32
Figura 9 Diagrama de Evans	33
Figura 10 Curva de polarización de la activación de un electrodo de hidrógenos	33
Figura 11 Extrapolación de las curvas de polarización producen el diagrama de Eva	ans
correspondiente al sistema. El punto de corriente determina el Ecorr y la Icorr	. 34
Figura 12 Medición del Ruido Electroquímico	37
Figura 13 Voltagrama Cíclico	38









Figura 51 Imagen óptica del electrodo anodizado de latón a) al sacar de la solución. 72 Figura 53 Electrodo de acero al carbón anodizado por 30 min......73 Figura 55 Imágenes obtenidas en el SEM del latón a) sin tratar y b) con tratamiento por Figura 56 Imágenes obtenidas en el SEM del acero a) sin tratar y b) con tratamiento 75 Figura 57 Voltaje del par galvánico con modificación en la superficie pH 12......76 Figura 58 Corriente del par galvánico con modificación en la superficie en pH 12......77 Figura 59 Voltaje del par galvánico con modificación en la superficie en pH 13......78 Figura 60 Corriente del par galvánico con modificación en la superficie en pH 13......78 Figura 61 Diagrama de Nyquist del par galvánico en pH 12.....80 Figura 62 Diagrama de Bode del par galvánico en pH 1281 Figura 63 Ángulo de fase del par galvánico en pH 1281 Figura 64 Superficie de electrodos después de la prueba de impedancia del sistema en solución de pH 12 a) latón y b) acero al carbón82 Figura 65 Diagrama de Nyquist del par galvánico en pH 13......84 Figura 66 Diagrama de Bode del par galvánico en pH 1384 Figura 67Ángulo de fase del par galvánico en pH 1385 Figura 68 Superficie de electrodos después de la prueba de impedancia del sistema en solución pH 13......86 Figura 69 Módulo de impedancia para el sistema en función del tiempo de inmersión





Capítulo 1. Antecedentes

La humanidad ha modificado su ambiente intensa y extensamente en el último siglo, fundamentalmente para atender las enormes demandas de recursos naturales, energéticos de una población y economía que creció aceleradamente. Los impactos que se han producido en el ambiente, hoy tienen carácter global, con importantes consecuencias sociales y económicas. El consumir los recursos naturales que tenemos de manera inapropiada genera a nivel mundial, desechos sólidos urbanos que de acuerdo al Banco Mundial son (Developent, 2017):

Año	2	010	2	011	2	2012	2	013	2	014	2	2015	2	2016
País														
Australia		13		13		13		13		13		13,3		
Austria		4,7		4,8		4,8		4,9		4,8		4,83		4,92
Bélgica		4,9		5,0		4,9		4,8		4,7		4,64		4,75
Chile	Ι	5,9	Ι	6,1					В	7,2	I	7,40		
República		3,3		3,3		3,2		3,2		3,2		3,33		3,58
Checa														
Dinamarca	n	4,2	В	4,3		4,4		4,4		4,4		4,48		4,45
Estonia	В	406	Ι	399	I	371	I	386	В	470		473		494
Finlandia		2,5		2,7		2,7		2,6		2,6		2,73		2,76
Francia	E	34		34	Е	34		34	Е	34		34,4	Е	34,1
Alemania		49		50		49		49		51		51,6	Е	51,6
Grecia	В	5,9		5,5		5,4		5,2		5,3		5,27		5,35
Hungría		4,0		3,8		3,9		3,7		3,7		3,71		3,72
Islandia		154		158		164		167		175		195		220
Irlanda		2,8		2,8		2,6			В	2,6				

Tabla 1 Residuos Sólidos Urbanos a nivel mundial (Toneladas)





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Año	2	010	2	011	2	2012	2	013	2	014	2	2015	2	2016
País														
Israel		4,6		4,7		4,8		4,9		5,0		5,11		5,29
Italia		32		31		29		29		29		29,5		30,1
Japón		45		45		45		44		44		43,9		
Corea		17		17		17		17		18		18,7		
Letonia		680		721		658		704		726		798		802
Lituania		1,3		1,3		1,4		1,3		1,3	В	1,32	В	1,27
Luxemburgo		344		345		346		335		348		346	Е	358
México		40		41		42								43,8
Países Bajos		9,4		9,4		9,2		8,8		8,8		8,86		8,84
Nueva Zelanda	В	2,5	I	2,5	Ι	2,5	I	2,6	I	2,9	Ι	3,22	Ι	3,40
Noruega		2,2		2,4		2,3		2,5	В	2,1		2,18	В	3,94
Polonia	Е	12	Е	12	Е	12	Е	11	Е	10	Е	10	Е	11
Portugal		5,4		5,1		4,7		4,5		4,7				
Eslovequia		1,7		1,6		1,6		1,6		1,7		1,78		1,89
Eslovenia		1,0		852		744	В	853		892		926		963
España		23		22		21		21		20		21,1		20,5
Suecia		4,1		4,2		4,2		4,3		4,2		4,37		4,39
Suiza		5,5		5,4		5,5		5,7		6,0		6,03		6,05
Turquía		29		30		30		30		31	n	31,2	Е	33,7
Reino Unido		31		31		30		30		31		31,4		31,6
Estados Unidos		227		227		228		231		234				
OECD - Europa	Е	277	Е	276	Е	271	Е	269	Е	270	Е	272	Е	278
Non-OECD	I	53	I	53	I	57								
Economías.														
Brasil														





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Año	2010 2011		2	2012 2013		2014 2		2015	2	2016				
País														
República	Ι	158	Ι	163	Ι	170								
Popular de														
China														
Colombia		9,6		8,9								11,1		
Costa Rica	I	1,5	I	1,6	I	1,6	I	1,7	I	1,7	В	1,87	В	1,21
Indonesia	В	7,2	В	7,7	В	7,6								
Rusia		69		69		80								

E: valor estimado, I: Datos incompletos, B: Datos de rotura, n: Estimaciones nacionales.

México no ha sido ajeno a este proceder. Su población pasó de poco más de 25.8 a 119.5 millones de habitantes entre 1950 y 2015 (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2018), con un proceso de urbanización muy marcado que incrementó la presión sobre el ambiente, tanto para extraer recursos naturales como por efecto de los contaminantes y desechos producidos. El uso del ambiente y sus recursos se ha orientado a satisfacer necesidades inmediatas obteniendo el mayor provecho económico a corto plazo, sin priorizar la eficiencia en su uso o transformación, lo que se ha traducido en un deterioro importante de su capital natural.

De acuerdo con la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), la generación de residuos sólidos urbanos se ha incrementado notablemente en los últimos años; tan solo entre 2003 y 2011 creció 25%, como resultado principalmente del crecimiento urbano, el desarrollo industrial, las modificaciones tecnológicas, el gasto de la población y el cambio en los patrones de consumo. Entre 1997 y 2012 creció 43.8%, pasando de cerca de 29.3 a 42.1 millones de toneladas (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2012).





La Ley General para la Prevención y Gestión Integral de Residuos (LGPGIR) establece en el artículo 20 que los residuos se clasifican en: sólidos urbanos, de manejo especial y peligrosos.

1.1 Residuos Sólidos Urbanos:

Son generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que utilizan en sus actividades domésticas, de los productos que consumen y de sus envases, embalajes o empaques. Los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias, y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos.

Se clasifican en:

- I. Orgánicos
- II. Inorgánicos:
 - a) Vidrio;
 - b) Papel;
 - c) Plástico;
 - d) Aluminio y metales no peligrosos;
 - e) Productos desechables de lenta degradación;
 - f) Pilas y baterías;
 - g) Muebles y enseres
 - h) Otros.
- III. Residuos provenientes de establecimientos de atención de la salud que por sus características requieren de confinamiento y separación especializada para su esterilización, cauterización e incineración; y.





IV. Aceites y otros materiales no peligrosos. (Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión, 2018)

Específicamente en el estado de Morelos existe la Ley de Residuos Sólidos la cual en el artículo 52 establece que es de carácter obligatoria y debe realizarse conforme a sus características particulares. (Consejería Jurídica del Poder Ejecutivo del Estado de Morelos, 2017)

Los datos del Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) indican que los residuos sólidos generados del 2000 al 2013 a nivel nacional han sido (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2016):

Tipo de residuo	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Total	30732.9	31488.5	32173.5	32915.7	34602	35404.9	36135
Papel, cartón, productos de papel	4324.1	4430.4	4526.8	4904.5	5160	5275	5388
Textiles	457.9	469.2	479.4	497	520.1	530	542
Plásticos	1346.1	1379.2	1409.2	2014.4	2115.8	2161.8	2208
Vidrios	1813.2	1857.8	1898.2	2156	2210	2262	2309
Metales	891.3	913.2	933	1046.7	1160	1186.1	1210
Basura orgánica ^a	16104.1	16500	16859	16592.8	17440	17968	18335
Otro ^b	5796.2	5938.7	6067.9	5704.3	5996.1	6022	6143
Tipo de residuo	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Total	36865	37595	38325	40058.8	41062.5	42102.8	42923.3
Papel, cartón, productos de papel	5489.3	5199.4	5300.4	5540.2	5679	5822.8	5936.4
Textiles	552	537.6	548	572.8	587.2	602	613.8
Plásticos	2223	4094.1	4173.6	4362.4	4471.7	4585	4674.4
Vidrios	2341	2210.6	2253.5	2355.5	2414.5	2475.7	2523.9

Tabla 2 Generación de residuos sólidos urbanos por tipo de residuo, 2000 a 2013 (miles de toneladas)





CIICA_D CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Tipo de residuo	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Metales	1298	1293.2	1318.3	1377.9	1412.5	1448.3	1476.5
Basura orgánica ^a	18576	19707.3	20090	20998.8	21524.9	22070.3	22500.3
Otro ^b	6385.7	4552.8	4641.2	4851.2	4972.7	5098.7	5198

Nota: Los datos se refieren a basura producida en las ciudades, la cual incluye desechos generados en casa habitación, comercios, instituciones, lugares de recreación y otros. La cuantificación se realiza con base en la metodología estipulada en las normas mexicanas existentes.

^a En su proceso de descomposición natural, estos residuos generan distintos gases conocidos como biogas, que deben ser quemados (acuerdo internacional para el control de emisiones de gases invernadero).

^b Incluye residuos finos, material de demoliciones, hules y pañal desechable entre otros.

Las recolecciones de residuos sólidos urbanos por municipio en el estado de Morelos han sido:

Tabla 3 Promedio diario de residuos sólidos urbanos recolectados por municipio y delegación, 2014

Entidad federativa, Municipio y delegación	Total				
	103125830(Kilogramos)				
Morelos	1453941				
Amacuzac	18000				
Atlatlahucan	9000				
Axochiapan	25000				
Ayala	22170				
Coatlán del Río	6000				
Cuautla	120000				
Cuernavaca	402390				
Emiliano Zapata	60000				
Huitzilac	12000				
Jantetelco	7000				
Jiutepec	200000				
Jojutla	40000				
Jonacatepec	7630				
Mazatepec	7000				
Miacatlán	18000				
Ocuituco	6000				





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

Entidad federativa, Municipio y delegación	Total				
	103125830(Kilogramos)				
Puente de Ixtla	37143				
Temixco	130000				
Tepalcingo	16000				
Tepoztlán	18000				
Tetecala	6428				
Tetela del Volcán	7000				
Tlalnepantla	3000				
Tlaltizapán	35000				
Tlaquiltenango	24000				
Tlayacapan	8000				
Totolapan	7500				
Xochitepec	35000				
Yautepec	110000				
Yecapixtla	22000				
Zacatepec	25000				
Zacualpan	6000				
Temoac	3680				

(Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2016)

El Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI) reporta que en Morelos la recolección diaria de metales como el cobre fué:

Tabla 4 Promedio diario de cobre, bronce y plomo recolectado en centros de acopio

Periodo	Valor (kg)
2014	3
2012	0
2010	10

(INEGI), 2015)





La recolección de acero al carbón fue:

Tabla 5 Promedio diario de fierro, lámina y acero recolectado en centros de acopio

Periodo	Valor (kg)
2014	52
2012	23
2010	60

((INEGI), Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2016)

A partir del 2001 en México la producción de pilas fue suspendida, todas las marcas comercializadas son importadas. En promedio cada mexicano consume anualmente 13 pilas alcalinas (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2016) y. la Norma Oficial Mexicana NOM-161-SEMARNAT-2011 clasifica los residuos de manejo especial (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2014). Las pilas deben almacenarse como residuo peligroso por los elementos químicos que contienen establecidos en la NOM-052-SEMARNAT-2005 listado 5 (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, 2006).

Tabla 6 Clasificación por tipos de residuos sujetos a condiciones particulares de manejo

Residuo	CPR	Clave
Baterias, Celdas y Pilas		
Celdas de desecho en la produccion de baterias niquel-cadmio	(T)	RP 1/01
Pilas o baterias zinc-oxido de plata usadas o desechadas	(T)	RP 1/02

Estos deben ser entregados a empresas autorizadas de acuerdo a la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos, como se establece en el artículo 31.





De los elementos que contienen las pilas los más utilizados son dióxido de manganeso (MnO₂), mercurio (Hg); níquel (Ni); cadmio (Cd) y compuestos de litio. La ambigüedad en dicha Ley ha provocado que el reciclaje de las pilas no tengan un generador, (en el artículo 151 determina que el término generador: "Persona física o moral que como resultado de sus actividades produzca residuos peligrosos"). Esto ocasiona que ningún ciudadano pueda almacenar en cualquier sitio las pilas usadas (Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión, 2018).

1.2 Tipos de Pila:

En México se venden cinco tipos de pilas "no recargables" compuestas por los siguientes minerales: carbón-zinc, alcalinas, cloruro de zinc, óxido de plata, óxido de mercurio. Las dos primeras son las más comunes; se usan para radios, linternas, etc. Ambas contienen diferentes porcentajes de mercurio. Las otras tres también se venden mucho y son las baterías botón de los relojes, calculadoras, cámara de fotos. El porcentaje de óxido de mercurio en estas puede llegar al 50% de su peso total, en ambos grupos existe un elemento altamente contaminante: el mercurio. (Aguilar, 2006)

1.3 Costo por disposición de pilas:

Económicamente se clasifican en dos categorías:

1.- Su reciclado es costeable.

2.- Los que hay que pagar para que sean dispuestos o reciclados de manera segura (Díaz & Arias, 2004).

El costo por disposición de kilogramo de pilas es de \$25.90 MXN (Briz, 2018).





1.4 JUSTIFICACIÓN

Debido a la gran cantidad de desechos metálicos a nivel nacional surge este proyecto de tesis.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

Se utilizará el diseño de trabajo de la batería de Bagdad para demostrar que los desechos de acero al carbón y latón pueden ser procesados y combinados para producir baterías. Lo que permitirá hacer métodos menos costosos al utilizar metales de desecho que sean más amigables con el medio ambiente.

Las baterías son artilugios muy antiguos siendo en el imperio de los Partos (247 a. C. – 224 d. C.) cuando se produjo la llamada batería de Bagdad o pila de los Partos que, en realidad es el nombre dado a una colección de artefactos descubiertos en 1936 cerca de Bagdad. (Giraldo, 2016)



Figura 1 Esquema de la batería de Bagdad



CIICAp



1.5 HIPÓTESIS

Es posible construir una celda electroquímica acero-latón similar a la pila de Bagdad utilizando materiales reciclados para generar energía.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

1.6 OBJETIVO GENERAL

Obtener un sistema electroquímico de generación de energía utilizando acero al carbón y latón.

1.6.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Diseñar y elaborar electrodos sin tratar y tratados para un sistema electroquímico.

Determinar comportamiento galvánico.

Pruebas de Generación de corriente eléctrica.

Caracterización electroquímica.





Capítulo 2 Marco Teórico

Los residuos metálicos generados a nivel mundial no son recuperados al 100% para darles otro uso. Esto provoca que cada día se consuman más los recursos naturales que tenemos, provocando que el ecosistema no se equilibre. En este trabajo se reutilizará acero al carbón y latón por ser los residuos metálicos que anualmente tienen más recolección.

2.1 Acero al carbón

Dependiendo de la química, principalmente del contenido de carbono más el tratamiento térmico, el acero al carbón puede variar en fuerza de producción de cerca de 250 MPa (36 ksi) para acero estructural a más de 1380 MPa (200 ksi) para línea de alambre. El diagrama de hierro carburo muestra las fases que se forman en las aleaciones hierro-carbono utilizadas para la fabricación de acero y hierro fundido (Figura 2).



Porcentaje de peso del carbono → Figura 2 Diagrama de fases de acero al carbono





El hierro fundido tiene 2% de carbono o más, lo cual lo hace menos costoso debido a sus puntos de fusión más bajos. El diagrama muestra que la ferrita tiene un contenido máximo de carbono de solo 0.02% a 723°C (1333°F).

Esto significa que el acero al carbón a temperatura ambiente consistirá en una mezcla de eferrita esencialmente pura y un material cerámico compuesto, Fe₃C, conocido como cementita. Esta estructura de dos fases sirve para fortalecer en gran medida el acero al carbón, que es mucho más fuerte que el hierro puro. La figura 3 muestra una microestructura típica para acero al carbón. Las áreas claras son -ferrita, hierro casi puro. Las áreas oscuras son bandas alternas de una -ferrita y cementita, carburo de hierro Fe₃C. Estas bandas alternas son una estructura compuesta conocida como perlita. Aproximadamente el 25% del área de superficie que se muestra en esta imagen es perlita, lo que indica que el acero al carbón tenía aproximadamente 0.2% de carbono.



Figura 3 Microestructura de un acero al carbón típico

Las siguientes fases se encuentran comúnmente en el acero al carbono:





c-**Ferrita:** Esta fase, que generalmente se llama ferrita, es la forma de BCC de hierro termodinámicamente estable a temperatura ambiente. Es razonablemente dúctil y puede ser endurecido por deformación plástica a baja temperatura.

Cementita: Material cerámico complejo que tiene la composición aproximada Fe₃C. Cementita fue nombrado por los primeros metalurgistas que notaron lo duro que es. Cualquier deformación plástica en la fase de ferrita tiende a detenerse cuando alcanza un límite de grano de cementita, y la dureza de la cementita representa la resistencia de los aceros al carbono.

Austenita: Por encima de 273°C (1333°F) el acero al carbono comienza a formar la fase de hierro llamada austenita. Esta fase es FCC, muy dúctil y relativamente suave. Todo el carbono en los aceros al carbono también es soluble en austenita, y esto es muy útil, porque hace que el acero caliente sea dúctil y apto para forjar, enrollar y otros métodos de formación incluso en secciones relativamente gruesas.

Perlita: Los microscopios disponibles para los investigadores del acero del siglo XIX no mostraron las placas alternantes de ferrita y cementita que se muestran en la Figura 3. Llamaron a las áreas grises de la superficie del acero perlita porque pensaban que era una fase separada. La perlita se forma en el límite austenítico del grano, ya que el acero se enfría a temperaturas más altas. No hay energía suficiente para permitir la difusión en fases separadas de ferrita y cementita, por lo que la estructura de placa alterna se forma a partir de la última austenita para transformarse. La composición de perlita es 88% de ferrita y 12% de cementita.





Martensita: Es una forma tetragonal centrada de hierro que se forma a temperaturas más bajas (aproximadamente 250°C - 480°F) de la austenita que no se ha transformado en ferrita a temperaturas más altas durante el proceso de enfriamiento.

δ-Ferrita: El primer metal sólido que se solidifica a partir del acero líquido tiene una estructura cristalina BCC. Se llama ferrita porque tiene la misma estructura cristalina de hierro alto que la ferrita a baja temperatura. La presencia de δ-ferritas generalmente se considera indeseable y una indicación de tratamiento térmico inadecuado o soldadura.

Los aceros esferoidizados y bainíticos son términos especializados que se aplican al acero al carbono para indicar la forma de la cementita en la estructura de dos fases. Los usos más comunes para el acero al carbono son para estructuras, tuberías y equipos de proceso.

Aceros con bajo contenido de carbono: Estos aceros pueden contener hasta 0.30%.

Aceros de carbono medio: Tienen contenidos de 0,30% C a 0,60% C y tienen contenidos de manganeso en aumento destinados a minimizar los efectos de impurezas como el azufre. El contenido de carbono algo mayor les permite ser tratados térmicamente y usarse en condiciones templadas y enfriado.

Aceros de alto contenido de carbono: Estos aceros tienen de 0.60% C a 1.00% C y de 0.30% Mn a 0.90% Mn. Se pueden endurecer mediante el proceso de templado y enfriado, son muy fuertes y duros. Sus aplicaciones principales son para equipos relativamente pequeños que necesitan la máxima dureza. (Heidersbach, 2010)





2.2 Latón

La aleación de Cobre con Zinc se denomina latón. Estas aleaciones tienen, además del Zn, pequeñas cantidades de Pb, Sn o Al, elementos que tienen la finalidad de modificar alguna propiedad del material, como son: el color, resistencia mecánica, ductilidad, maquinabilidad, resistencia a la corrosión o una mezcla de dichas propiedades. Las aleaciones de Cu-Zn industrialmente importantes se encuentran comprendidas dentro de los límites de composición de 0 a 50% de Zn.

Los latones más comunes son aleaciones de cobre, donde el zinc es el aleante principal. Aquellas aleaciones de bajo contenido de zinc, denominada "metal gilding" (metal dorado) retienen la estructura α (fcc), mientras que latones con alto contenido de zinc (> 39% de Zn), tales como metal Muntz, contienen principalmente fase β (bcc). Los latones que contienen entre 32 a 39% de Zn puedes tener una estructura dúplex α + β , lo que hace que sea más fácil el trabajo en caliente y el mecanizado. El aumento de contenido de zinc produce aleaciones más fuertes y más elásticas a expensas de una disminución moderada de la resistencia a la corrosión.

Aunque producido en todas las formas, los latones se utilizan principalmente en forma de láminas para fabricar piezas estampadas (por ejemplo, en componentes de interruptores eléctricos), tuberías de drenaje, productos de plomería, etc.

La resistencia a la corrosión del latón es adecuada para la mayoría de los ambientes atmosféricos. Sin embargo, estas aleaciones están sujetas a la dencinzificacion en ambientes acuáticos estancados, ambientes ácidos, y pueden fallar por corrosión bajo tensión (SCC) en presencia de amoniaco húmedo, aminas, y compuestos de mercurio. La conductividad eléctrica de los latones es razonablemente alta. Los valores van desde los 56% IACS (Estándar Internacional del Cobre Recocido) hasta el 28% IACS para





aleaciones de alto zinc. El latón de cartuchería es utilizado en la fabricación de hardware eléctrico con una conductividad de 28% IACS. (Maffia, 2013)

2.3 Nanotubos:

El descubrimiento de los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) se le asigna a lijima (S, 1991). Existen publicaciones previas tales como:

Investigadores rusos en 1952 aportaron las primeras evidencias mediante TEM de la formación de tubos de carbono (seguramente de pared múltiple conteniendo de 15 a 20 capas) la resolución de los TEM de la época no permitió distinguir el número de capas presentes en el nanotubo de carbono (Radushkevich & Lukyanovich, 1952) Figura 4.



Figura 4 Nanotubos de carbono observados por Radushkevich y Lukyanovich





En 1976, A. Oberlin mostró una imagen TEM de un nanotubo de carbono que de acuerdo a su diámetro de unos 5 nm debía ser, probablemente, de pared múltiple (Orbelin, Endo, & Koyama, 1976).



Figura 5 Nanotubo obtenido por Orbelin

Los nanotubos de carbono de pared sencilla fueron descubiertos simultáneamente por los grupos de investigación de lijima e Ichihashi (S.Iijima & Ichihashi, 1993) y Bethune *et al.* (Bethune, 1993) en 1993 con una diferencia del envío de ambos manuscritos a la revista *Nature* de tan solo un mes. Curiosamente el hallazgo inesperado tuvo que ver en ambos casos, con la formación de los nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNTs) como resultado de la formación fallida de obtención de nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) rellenos de metales de transición.

¿Por qué la comunidad científica parece haber descubierto los nanotubos de carbono en 1991 cuando ya eran conocidos cuarenta años antes? Monthioux y Kuznetsov dan dos razones: la primera que la comunidad científica implicada en estos sistemas de carbono era comprender su mecanismo de crecimiento e impedir su formación en la





industria del carbón y del acero, así como en los canales de refrigeración de los reactores nucleares. Esta comunidad científica estaba desvinculada de las revistas habituales de química. La segunda razón era la madurez de la ciencia, no solo en la evolución de las herramientas de medida como el TEM sino, con el hecho de que las mentes de los científicos implicados aún no pensaban en términos "nano".

2.3.1 Tipos de nanotubos:

Pueden ser de monocapa (de una sola capa) (SWCNTs) Figura 6:



Figura 6 Nanotubo monocapa

o multicapa (varias capas concéntricas) (MWCNTs) Figura 7.



Figura 7 Nanotubo de múltiples capas





2.3.2 Propiedades:

Los nanotubos de carbono tienen múltiples aplicaciones y posibilidades, ya que tienen propiedades electrónicas, térmicas y estructurales según el diámetro, la longitud, etc.

2.3.3 Propiedades electrónicas

Pueden comportarse como semiconductores o superconductores, esta propiedad esta definida por su grado de enrollamiento, su diámetro o el número de capas que la componen. Por ejemplo, hay nanotubos rectos cuyas disposiciones hexagonales son siempre paralelas al eje. Esta distribución, que dependerá también del diámetro, hace que dos tercios de los nanotubos no quirales sean conductores y el resto semiconductores.

También es importante resaltar a los nanotubos en el papel de superconductores que podrían ser utilizados para el estudio de efectos cuánticos, y también en la búsqueda de aplicaciones prácticas en la informática cuántica molecular. Por otra parte, son capaces de transportar corriente eléctrica en cantidades aproximadas de mil millones de A/cm².

2.3.4 Propiedades Térmicas

Tienen una conductividad térmica de 6000 W/mK (W=Vatios, mK=milikelvin). Además son estables a temperaturas cercanas a los 2800 °C en el vacío y a 750 °C en el aire. Las propiedades de los nanotubos podría modificarse encapsulando metales en su interior e incluso gases.





2.3.5 Propiedades mecánicas

Diversos estudios han tratado de medir las propiedades mecánicas y la tensión máxima soportada por un nanotubo, con resultados heterogéneos, se podría asumir a modo orientativo que la tensión máxima podría rondar los 150 GPa. Este dato implica que un cable de 1 cm² de grosor formado por nanotubos podría aguantar un peso de unas 1.500 toneladas. Por comparación, un cable equivalente del mejor acero conocido puede soportar 20 toneladas, ya que, aunque se rompiese un nanotubo, como se comportan como unidades independientes, la fractura no se propagaría a los otros colindantes (Corimayta, 2010).

2.4 Técnicas Electroquímicas

2.4.1 Curvas de Polarización

Es la representación del potencial (*E*) frente al logaritmo de la densidad de corriente (log(i)). La diferencia de potencial de polarización entre el ánodo y el cátodo es la fuerza electromotriz (FEM) de la pila de corrosión. La corriente en el potencial de corrosión (Ecorr), se define como corriente densidad de corrosión (Icorr) del sistema. La Figura 8 muestra la curva de polarización obtenida utilizando acero al carbono en ácido sulfúrico 1.0 N, también incluye el diagrama de Evans (línea discontinua) obtenido a partir de la curva de polarización (Criado M, 2013).





Figura 8 Curva de polarización de acero al carbón en ácido súlfurico 1N A 30º C y diagrama de Evans (línea discontinua)

Densidad de corriente, mA/cm²

101

10²

10°

El diagrama de Evans de la Figura 9 muestra el concepto de polarización de la pila de corrosión. Los potenciales en circuito abierto (Ec,oc) y (Ea,oc) son los potenciales del cátodo y del ánodo, respectivamente. En el potencial en circuito abierto el único flujo de corriente es la corriente de intercambio (i_0). La i_0 es la cantidad de cargas que llegan o abandonan la superficie del electrodo, cuando éste alcanza el equilibrio dinámico.

La relación entre la velocidad de reacción y de la sobretensión para la polarización de activación es:

$$\eta_a = \pm \beta \log \frac{\iota}{\iota_0}$$



-0.3



Densidad de corriente Figura 9 Diagrama de Evans

donde η_a es sobretensión, β es una constante, i es la tasa de oxidación o reducción en términos de densidad de corriente y se llama la ecuación de Tafel y β con frecuencia se denomina "pendiente β " o constante de Tafel, que se ilustra gráficamente en la figura 10.



Figura 10 Curva de polarización de la activación de un electrodo de hidrógenos

En las proximidades de E_{corr}, para polarizaciones pequeñas, los procesos anódicos y catódicos se influyen mutuamente y las curvas de polarización experimentales se





apartan del curso semilogarítmico previsto por la ley de Tafel. Sin embargo, como para $\eta=0$ (para el Ecorr) resulta:

$$i_a = |i_c| = i_{corr}$$

Se llega a la icorr buscada sin mas que extrapolar cualquiera de las rectas de Tafel obtenidas a polarizaciones grandes hasta la línea $E = E_{corr}$ tal como se esquematiza en la Figura 11.



Figura 11 Representación esquemática de la log de la densidad de corriente frente al potencial. La extrapolación de las curvas de polarización producen el diagrama de Evans correspondiente al sistema. El punto de corriente determina el Ecorr y la lcorr

La principal ventaja y desventaja de este método, derivado en principio por Evans y Wagner, reside en la necesidad del trazado completo de las curvas de polarización, que por una parte posibilita un análisis electroquímico de la cinética del proceso de corrosión y, por otra, puede dar lugar a modificaciones de la superficie del electrodo por efecto de las elevedas polarizaciones. Inversamente, si se llega a una concordancia entre las velocidades de corrosión derivadas de las pérdidas de peso y de la utilización de este método, puede concluirse que el proceso de corrosión se realiza según un mecanismo electroquímico. (Fernández, 1989)





2.4.2 Ruido Electroquímico

"El ruido electroquímico parece reflejar la suma individual de los eventos aleatorios, y el valor cuadrado medio (raíz cuadrática r.m.s.) de amplitud de estos eventos o desviación estándar. Se ha visto que provee la *huella dactilar* de la cantidad de metal disuelto, dependiendo de la combinación metal-medio ambiente" (Uruchurtu, 1984).

El ruido electroquímico es la técnica que estudia las fluctuaciones de las señales de potencial (E) y de corriente (I) que se generan cuando un metal se corroe en un medio corrosivo (J.M. Sánchez-Amaya, 2009). La interfase metal (capa de productos de corrosión) / electrolito es el punto donde se producen en forma continua las señales de ruido electroquímico en forma de pequeñas variaciones (transientes) en potencial y corriente, las cuales están relacionadas con los procesos de transferencia de carga que allí ocurren. Por lo tanto, el fenómeno del ruido electroquímico no es, bajo ninguna circunstancia, la respuesta a algún tipo de excitación externa del sistema, sino en realidad una consecuencia inherente a los procesos electroquímicos involucrados en la corrosión, que ocurre aun cuando no se esté midiendo. (Göllner, 2004)

Siendo el principio de mínima energía la fuerza motriz de la corrosión, se entiende, entonces, que el proceso de disolución metálica ocurra bajo diferentes cinéticas de transferencia de carga dependiendo de las condiciones locales de la superficie.

De forma análoga, heterogeneidades en el medio, como, por ejemplo: gradientes de concentración y temperatura o la presencia de procesos de transferencia de masa difusionales a través de las capas de productos de corrosión, contribuyen también a la variación en la interfase de las resistencias, a la polarización del electrolito, de la capacitancia de la doble capa y de la impedancia de Warburg (en caso de presencia de capas de productos de corrosión), inherentes al fenómeno eléctrico de transferencia de





carga. Estas heterogeneidades son causa, por todo lo planteado, de una desequilibrada o transitoria disolución del metal y, en últimas instancias, la fuente más importante del ruido electroquímico (Hellmut Sarmiento Klapper, 2007).

El estudio del ruido electroquímico no se trata de señales audibles, sino oscilaciones en el potencial y corriente electroquímicas. El ruido electroquímico de potencial se define como las oscilaciones estocásticas del potencial electroquímico de un electrodo respecto a un electrodo de referencia, mientras que el ruido electroquímico en corriente es la oscilación estocástica de una corriente electroquímica entre dos electrodos metálicos. La medición del ruido electroquímico es relativamente simple, aunque lo importante es la obtención de la información relevante que puede ser en muchos casos más problemática.

La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea. El ruido en potencial se realiza a través de la medición de las oscilaciones del potencial de corrosión respecto a un electrodo de referencia, o bien un electrodo nominalmente "idéntico". El ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos idéntico o de un solo electrodo bajo control potenciostático. Figura 12 (Tamayo & Uruchurtu, 2002).




Electrodo de Trabajo 1 Electrodo de Referencia

Figura 12 Medición del Ruido Electroquímico

2.4.3 Voltametría Cíclica

Es una repetición de la variación lineal de voltaje y su respuesta en corriente, y la duración del ciclo corresponde al tiempo de variación del voltaje. La información que esta técnica proporciona permite establecer el grado de reversibilidad de las reacciones y, en consecuencia, la degradación del electrodo. (García, 1997)

Mediante la voltametría cíclica podemos tener información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones. Se puede estudiar el comportamiento reversible o irreversible de un par redox, así como determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción, y el mecanismo de la reacción, etc. (Flores, 1995)

Voltamogramas

Los datos obtenidos se reúnen en los llamados voltamogramas que son gráficos que muestran la variación de la corriente versus el voltaje aplicado, Figura 13.





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



La parte inicial de la curva de corriente -potencial muestra una zona catódica a medida que la corriente crece y llega hasta un punto máximo llamado Epc (potencial de pico catódico ó Ep^{RED}), en donde la corriente disminuye a medida que el potencial sigue creciendo.

Esto se debe a que la especie electroactiva se va agotando en la vecindad de la superficie del electrodo. En la curva superior, cuando se llega al potencial máximo alcanzado (t₁) la corriente catódica ha disminuído hasta un valor muy pequeño. Después de t₁, el sentido del barrido de potencial se invierte, pero sigue circulando una corriente catódica debido a que el potencial es suficientemente negativo para que la sustancia siga reduciéndose.





Cuando el potencial se vuelve menos negativo, la sustancia reducida presente en la capa que rodea la superficie del electrodo empieza a oxidarse hasta un punto llamado Epa (potencial de pico anódico ó Ep^{ox}) dando como resultado una zona anódica. A medida que la especie reducida se consume, la corriente anódica regresa hacia el valor inicial.

2.4.4 Impedancia Electroquímica (EIE)

Técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo-electrolito. Tiene por tanto aplicaciones importantes en la evaluación del desempeño de metales desnudos o recubiertos en diferentes ambientes, el seguimiento de procesos electroquímicos y la evaluación de su cinética, o en el estudio de procesos de interés tecnológico y científico como los de electro catálisis, la obtención de productos electrodepositados, la corrosión entre otros.

Esta técnica se aplica a dos electrodos sumergidos en un electrolito, una señal armónica de voltaje con una amplitud del orden de los milivoltios y cuya frecuencia f se hace variar, generalmente entre varios mili Hertz y algunos Mega Hertz. Se detecta la corriente que circula por el circuito formado para analizar e interpretar la impedancia compleja Z^* del sistema. (Morales Piratoba, Vera López, & Ortíz Otalora, 2010)

Los cambios de impedancia se miden normalmente mediante el uso de un par de electrodos colocados dentro de una solución reactiva. (Nardo Ramírez, 2009).

El método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, se basa en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicada a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. En el procedimiento experimental más usado, se aplica una pequeña señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias..





La EIE se basa en la aplicación a la interface de un voltaje armónico v₀Sin(wt) y se detecta la corriente i₀Sin (wt + ϕ) desplegándose los siguientes: diagramas de impedancia Z:en el plano complejo de la impedancia, es decir, su parte imaginaria Z" en función de la parte real Z' (diagramas de Nyquist), o el módulo de la impedancia Z y la diferencia del ángulo de fase ϕ en función del logaritmo de la frecuencia f (diagramas de Bode).

2.4.5 Diagrama de Nyquist

Conocido como gráfico en el plano complejo (diagrama de Nyquist), corresponde a graficar –Z" contra Z'



Figura 14 Componente real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo resistencia (R)- capacitancia (C) a diferentes frecuencias. La flecha indica la dirección en la cual aumenta la frecuencia





2.4.6 Gráficos de Bode

Son representaciones de diferentes parámetros de la impedancia contra frecuencia y existen diferentes tipos de variantes. Los gráficos más comunes son:

- a) Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia total (|Z|) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (Figura 15).
- b) Ángulo de fase (Φ) contra logaritmo base 10 de la frecuencia (f) (Figura 16).

Las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo de EIE, ya que las frecuencias se identifican claramente. (Flores, Duran Romero, & Genesca Llongueras, 2002)



Figura 15 Gráfico de Bode /Z/ vs (f), correspondiente a la impedancia de un circuito en serieparalelo a diferentes frecuencias







Figura 16 Gráfico de Bode de ángulo de fase (theta) vs (f), correspondiente a la impedancia de circuito serie-paralelo a diferentes frecuencias

2.5 Microscopía Electrónica de Barrido

La generación de una imagen de la superficie en una microscopía de barrido electrónico (Scanning Electron Microscopy, SEM) se basa en un mecanismo que en líneas generales, es idéntico al de una microscopía óptica. Para aumentar la resolución de un microscopio óptico es necesario reducir la longitd de onda de la radiación incidente, pero aun empleando luz ultravioleta la magnificación es < 10³.

En un SEM, en cambio, se "ilumina" la superficie que se desea observar con un haz de electrones, en condiciones de alto vacío (10⁻⁵ torr). Por lo tanto, las muestras tienen que ser preparadas cuidadosamente para soportar el vacío dentro del microscopio. Así, se pueden obtener magnificaciones de 105, y acelerando los electrones (con potenciales del orden 106 V) de hasta 107, ya que la longitud de onda de los electrones puede





reducirse al orden de ángstrom. El SEM tiene una profundidad del campo grande, que permite que una cantidad grande de la muestra esté en foco,

De esta manera, el SEM produce imágenes de 3 dimensiones muy detalladas en amplitud, mucho más altas que las posibles con un microscopio óptico convencional (gama de la ampliación de 15x a 200,000x y una resolución de 5 nanómetros).

Después de que el aire ha sido evacuado, un cañon de electrones (figura 17) emite un haz de electrones de alta energía. Este haz viaja a través de una serie de lentes magnéticos diseñados para enfocar los electrones a un punto muy fino en el espécimen en estudio.

Dado que se debe enfocar el haz de electrones sobre el espécimen en estudio, este debe ser un conductor eléctrico; por tanto, los especímenes que se desean observar que no son conductores eléctricos deben ser cubiertos con una capa muy delgada de un material conductor (oro). Cuando el haz de electrones incide sobre la muestra da lugar a una serie de respuestas; que captadas y analizadas convenientemente, proporcionan diferente información.

Los electrones que inciden sobre la superficie provocan la eyección de electrones que se encuentran en las capas más externas de los átomos que componen la muestra (electrones secundarios). Al mismo tiempo, electrones del haz incidente son reflectados después de interaccionar con la muestra. Los electrones secundarios y los reflectados son los que se analizan en las modalidades usuales de SEM para generar imágenes de la superficie. La superficie de la muestra se barre con el haz de electrones y las respuestas obtenidas se amplifican para generar una señal de vídeo que modula el brillo de un tubo de rayos catódicos empleado para producir la imagen. (Hernández, 2004)





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



Figura 17 Configuración del microscopio electrónico





Capítulo 3. Desarrollo Teórico/ Experimental

3.1 Material Utilizado

Se utilizaron electrodos cilíndricos de acero al carbono y latón reciclados, de 0.32 cm² de diámetro y 3 cm² de espesor. Un extremo se ranuró para insertar un cable de cobre, se encapsularon con resina cristal, dejando expuesta una superficie de 0.32 cm². Se utilizaron lijas de distintos granos para pulir, desde grado 120 a grado 600. El electrolito utilizado fue Hidróxido de Potasio (KOH) de pH 9,10 y 13.

Se anexa el análisis elemental de los electrodos de trabajo reciclados utilizados:

Element	Арр	Intensity	Weight%	Weight%
	Conc.	Corrn.		Sigma
СК	7.92	0.4996	3.13	0.59
Mn K	2.28	0.9702	0.46	0.34
Fe K Totals	483.43	0.9898	96.40 100.00	0.67

Tabla 7 Análisis elemental del acero reciclado utilizado

Tabla 8 Análisis elemental del latón reciclado utilizado

Element	App Conc	Intensity Corrn	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
Cu L	249.56	0.9781	58.56	2.28	59.25
Zn L	61.36	0.3399	41.44	2.28	40.75
Totals			100.00		





3.2 Caracterización electroquímica de los electrodos

Se realizó un barrido con velocidad de 100 mV/min polarizando con un rango de -700mV hasta 700mV en el equipo Gillac ACM Instruments, en la celda electroquímica con electrolito de hidróxido de potasio (KOH) con volumen de 250 mL, electrodo de trabajo de latón o acero al carbono (Figura 18) de manera individual, contraelectrodo de grafito y electrodo de referencia Ag/AgCI.

A los electrodos de trabajo se les realizo voltamperimetría cíclica por separado en el equipo Gillac ACM Instruments, se colocó en la celda electroquímica dos electrodos: el electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y el contra-electrodo (barra de grafito) con 250 ml de electrolito hidróxido de potasio (KOH).



Electrodo de referencia Ag/AgCl

Figura 18 Diagrama esquemático del sistema usado para la prueba de barrido al electrodo de latón en el equipo Gillac.





Las pruebas de ruido electroquímico en corriente y voltaje en función del tiempo a velocidades de medición de 0.5/s por muestra y un total de 1024 mediciones. El área de las muestras fue de 0.32 cm²; utilizando el equipo ACM Instruments. Esto para determinar el mejor comportamiento de la celda electroquímica. La solución utilizada fueron 250 ml hidróxido de potasio (KOH), como se observa en la Figura 19.





4.3 Caracterización de la superficie de los electrodos

El electrodo de latón se limpió sumergiéndolo en acetona, etanol y agua destilada durante 10 minutos en cada solución después se sumergió en HCL (ácido clorhídrico) para remover el óxido. Para la anodización se utilizó el equipo Gillac ACM Instruments, usando 100 ciclos a una velocidad de barrido de 6000 mV / min con un potencial de 0 mV a 600 mV y se colocó el electrodo en una celda electroquímica con el electrolito de 2M KOH (Figura 20) con un arreglo de tres electrodos. (Nithin Muralidharan, 2016).





Electrodo de referencia Ag/AgCl



Para anodizar el electrodo de acero al carbón y formar nanotubos se limpió con acetona, etanol y agua destilada sumergiendo la superficie durante 10 minutos, se dejo secar y se utilizó el potenciostato Thermo Fisher Owl 105ECA-115 EC-105 Compact a 40 V por 30 minutos (Figura 21). En lo reportado el tiempo para anodizarlo es de 15 minutos, pero se cubría sólo la mitad de la superficie, por lo que se decidió duplicar el tiempo a 30 minutos (Figura 53). El electrolito utilizado en la celda electroquímica es 0.05M NH₄F (Fluoruro de Amonio) en 3% de agua con 50ml de etilenglicol. Terminando la anodización se lavó el electrodo de acero al carbón con agua destilada y se dejo secar (Nithin Muralidharan A. S., 2016)





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS



Figura 21 Arreglo instrumental para anodizar el electrodo de acero al carbón

3.4 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Las mediciones se realizaron con un intervalo de 0.01 a 10000 mHz, a potencial a circuito abierto del par galvánico latón-acero al carbón. En la celda electroquímica se conectaron los dos electrodos de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y el contra-electrodo (barra de grafito) con 250 ml de electrolito KOH (Figura 22). Los resultados electroquímicos obtenidos se analizaron con los diagramas de Nyquist y Bode.





Figura 22 Arreglo instrumental para realizar impedancias



Capítulo 4 Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del desarrollo experimental descrito en el capítulo 3 comparándolos con lo reportado en la literatura. Aplicando los conceptos y técnicas mencionadas en el capítulo 2, las que permitirán describir el comportamiento del sistema en el electrolito que fue expuesto.

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

4.1 Técnicas electroquímicas

4.2 Curvas de Polarización.

El potencial a circuito abierto del acero en pH 10 en la curva de polarización (Figura 23), es de -0.65 V con un barrido anódico de -1300 mV hasta 0 mV, con una densidad de corriente de corrosión de 2X10⁻¹ mA/cm² obtenida a partir de las pendientes de Tafel, presentando una zona de corriente límite catódica.



Figura 23 Curva de polarización del acero en pH 10



CIICAp



El potencial a circuito abierto del latón en pH 10 de la curva de polarización (Figura 24), es de -50 mV, y el barrido anódica va desde -600 mV a 800 mV. Se puede observar que la densidad de corriente de corrosión es de aproximadamente $2x10^{-2}$ mA/cm² a partir de las pendientes de Tafel. Se presentan dos zonas de pasivación debido a la formación de productos de corrosión a 0.025 V y 0.38 V, con densidades de corriente de pasivación de $4x10^{-3}$ y $1.5x10^{-2}$ mA/cm² respectivamente.







Corriente (mA/cm²)

Figura 25 Curva de polarización del acero y latón en pH 10

Las curvas de polarización se presentan de manera conjunta (Figura 25), dónde se puede observar que el par galvánico presenta un potencial galvánico de alrededor de - 280 mV con una fem de 600 mV y una corriente galvánica de 4x10⁻¹ mA/cm². Con estos resultados de curvas polarización a pH 10, se puede observar que la densidad de corriente de corrosión es mayor para el caso del acero al carbón (ánodo), que para el latón, por lo que al conectarse el acero (ánodo) drena la corriente de la pila pues tiene un potencial más activo y la posibilidad de drenar mayor corriente al latón (cátodo). Esto se observa claramente en la Figura 25 donde se presentan las dos curvas juntas, y donde se cruzan las curvas se presenta el potencial de la pila galvánica (acero-latón) y la densidad de corriente galvánica para el sistema.

El potencial a circuito abierto del acero al carbón en pH 12 (Figura 26) es de -0.460 V, y el barrido en sentido anódico va de -1.10 V hasta -0.080V. y con una densidad de corriente de corrosión de $3x10^{-3}$ mA/cm² de acuerdo con las pendientes de Tafel.





Figura 26 Curva de polarización del acero en pH 12

En la curva de polarización del latón en pH 12, el potencial a circuito abierto (Figura 27) es de 0.70 V y el barrido anódico va desde – 600 mV a 900 mV y una densidad de corriente de corrosión de $8X10^{-4} \text{ mA/cm}^2$, de acuerdo a las pendientes de Tafel.







Al combinar las dos curvas se obtiene el potencial y densidad de corriente galvánica así como la fuerza electromotriz (fem) del sistema. La Figura 28 muestra el potencial a circuito abierto del acero al carbón y el latón en pH 12; en la rama anódica el del acero al carbón indica que es de -400mV con una densidad de corriente de 2x10⁻³ mA/cm²; y del latón indican valores de potencial de 0.08V con una densidad de corriente de 7x10⁻⁴ mA/cm². El potencial galvánico del sistema a pH 12 es de -220 mV, con una densidad de corriente galvánica de 8x10⁻³ mA/cm² y una fem de 520 mV.



Figura 28 Curva de polarización del acero y latón en pH 12

En la Figura 29 se muestra que el potencial en pH 13, del acero al carbón es de -100mV .y un barrido anódico de -900 a 0 mV, con una densidad de corriente de $2x10^{-5}$ mA/cm².





Figura 29 Curva de polarización del acero en pH 13

En la Figura 30 el potencial del latón a pH 13 el potencial del latón en pH 13, es de 80 mV. y un barrido anódico de -600 a 900 mV, con una densidad de corriente de $2 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$.



Figura 30 Curva de polarización del latón en pH 13





La Figura 31 muestra la combinación de ambas curvas de polarización, el potencial a circuito abierto del acero al carbón y el latón en pH 13. En pH13 el acero se pasiva a circuito abierto, por lo tanto tiene potencial noble a circuito abierto. Sin embargo cuando se forma el par galvánico, la pila fuerza a que el acero se disuelva protegiendo al latón, aunque la fem es pequeña del orden de 100 mV, con un potencial galvánico de -0.02 mV y una densidad de corriente galvánica de 1x10⁻⁴ mA/cm².



Figura 31 Curva de polarización del acero y latón pH 13

Tabla 9 Resur	nen de datos	electroquímicos	obtenidos
---------------	--------------	-----------------	-----------

рН	EFe	Elaton	E _{galv} (mV)	fem (mV)	Igalv (mA/cm ²)
10	-650	-50	-260	600	4x10-1
12	-420	100	-220	520	8x10-3
13	-100	80	-13	180	1x10-4

De estos resultados se puede observar (tabla 9) que el potencial más activo y la mayor fem se obtiene a pH 10 disminuyendo a mayores valores de pH. Esto a medida que el





potencial libre del acero se hace más positivo. La mayor corriente galvánica por consecuencia es al menor pH 10.

Para el par galvánico acero-latón, el hierro es más activo actuando como ánodo y la reacción de oxidación es:

$$Fe =>Fe^{2+}+2e^{-}$$

El latón presenta un potencial más noble por lo que actúa como cátodo y sostiene la reacción de reducción:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = >OH^-$$

Y la reacción global es:

2Fe²⁺+ 2H₂O + O₂ =>2Fe²⁺+4OH⁻⁻=>2Fe (OH)₂

2Fe (OH)₂+2H₂O+1/2 O₂ =>2Fe (OH)₃

4.3 Pruebas a distintos valores de pH con diferente relación de área de los electrodos.

Se realizaron pruebas de 24, 48 y 72 horas con dos electrodos de acero (2:1 de relación de área) o viceversa (1:2 de relación de área), en pH 10, 12 y 13 para observar el efecto de la relación de áreas de electrodo en los parámetros electroquímicos (Figuras 32-43). Se observa un efecto de polarización debido al





cambio de la relación de áreas de los electrodos, y por consiguiente diferencias en el potencial del sistema y la corriente galvánica observada.



Figura 32 Voltaje con dos electrodos de latón y un electrodo de acero en pH 10



Figura 33 Corriente con dos electrodos de latón y un electrodo de acero en pH 10





0,004

0,003

0,002

0,001

20

Figura 34 Voltaje con dos electrodos de latón y un electrodo de acero en pH 12

50

HORAS

40

30

60

80

70



Figura 35 Corriente con dos electrodos de latón y un electrodo de acero en pH 12







Figura 36 Voltaje con dos electrodos de latón y un electrodo de acero en pH 13



Figura 37 Corriente con dos electrodos de latón y electrodo de acero en pH 13





Los resultados con dos electrodos de acero al carbón y uno de latón en pruebas de 24, 48 y 72 horas, los valores más altos fueron en pH 10 (Figuras 38-43).



Figura 38 Voltaje con dos electrodos de acero y un electrodo de latón en pH 10



Figura 39 Corriente con dos electrodos de acero y un electrodo de latón en pH 10





Figura 40 Voltaje con dos electrodos de acero y un electrodo de latón en pH 12



Figura 41 Corriente con dos electrodos de acero y un electrodo de latón en pH 12





Figura 42 Voltaje con dos electrodos de acero y un electrodo de latón en pH 13



Figura 43 Corriente con dos electrodos de acero y un electrodo de latón en pH 13





Las tablas 10-12 presentan un resumen de los valores de potencial del sistema y las corrientes galvánicas obtenidas y presentadas en las figuras 49-60); en función del tiempo de inmersión y del pH, para observar las diferencias existentes. De los datos presentados en las tablas, se observan que los potenciales del sistema Fe/CuZn (1:2 relación de área) para pH 10, son mayores (entre -1 y -7.5 mV) y más negativos que los obtenidos para la relación (2:1 relación de área) de entre 6.5 y 1.5 μ V y las corrientes galvánicas son más altos: 3.8 y 1.2 contra 1.9 y 0.62 μ A/cm², respectivamente.

Para pH 12 los voltajes observados fueron entre 0.017 y 0.012 mV en un caso y 0.0065 y 0.0015 mV. Las corrientes galvánicas obtenidas fueron 3.8 y 1.2 en un caso y 0.0028 Y 0.0006 μ A/cm² para el otro. Para pH 13 los intervalos de valores observados fueron para potenciales -5.85 y -5.20 mV para la relación 1: 2 y -0.009 y -0.006 para la relación 2:1. Para corrientes galvánicas 3.6 y 4.9 y 0.0018 y 0.0015 μ A/cm², respectivamente.

Esto se debe al efecto de polarización más pronunciado cuando el área catódica (CuZn) es mayor que la anódica (Fe) aumentando el efecto de la polarización y la mayor demanda de corriente galvánica por parte del cátodo, protegiéndolo catódicamente por sacrificio (Morgan, 1987).

Esto sugiere que una diferencia de área en una pila electroquímica entre ánodo y cátodo, es un parámetro importante para obtener mayor energía del sistema.







Tabla 10 Datos electroquímicos del potencial y corriente galvánica del sistema para relaciones de área Fe/CuZn (1:2) y (2:1) obtenidos a pH 10

TIEMPO		POTENCIAL (mV)	CORRIENTE (µA/cm ²)	
24	Fe(1)CuZn(2)	-1	3.8	
	Fe(2)CuZn(1)	0.0065	1.9	
48	Fe(1)CuZn(2)	-5	1.4	
	Fe(2)CuZn(1)			
		0.0040	0.75	
72 Fe(1)CuZn(2)				
		-7.5	1.2	
	Fe(2)CuZn(1)			
		0.0015	0.62	

Tabla 11 Datos electroquímicos del potencial y corriente galvánica del sistema para relaciones de área Fe/CuZn (1:2) y (2:1) obtenidos a pH 12

	TIEMPO	POTENCIAL (mV)	CORRIENTE (μA/cm²)
24	Fe(1)CuZn(2)	-0.017	3.8
	Fe(2)CuZn(1)	0.0065	0.0028
48	Fe(1)CuZn(2)	-0.014	1.5
	Fe(2)CuZn(1)		
		0.004	0.0015
72	Fe(1)CuZn(2)		
		0.012	1.2
	Fe(2)CuZn(1)		
		0.0015	0.0006

Tabla 12 Datos electroquímicos del potencial y corriente galvánica del sistema para relaciones de área Fe/CuZn (1:2) y (2:1) obtenidos a pH 13

	TIEMPO	POTENCIAL (mV)	CORRIENTE (µA/cm ²)
24	Fe(1)CuZn(2)	-5.85	3.6
	Fe(2)CuZn(1)	0.009	0.0018
48	Fe(1)CuZn(2)	-5.10	4.0
	Fe(2)CuZn(1)		
		0.0082	0.0017
72	Fe(1)CuZn(2)		
		-5.20	4.9
	Fe(2)CuZn(1)		
		0.006	0.0015





4.4. Voltaje y Corriente Galvánica de los electrodos de trabajo (relación de área1:1), sin tratamiento en función del tiempo de inmersión.

El voltaje en potencial abierto en una solución a pH 10 (Figura 44) fue de valores cercanos a 0 a -0.02 V durante los 25 días de prueba, mostrando pequeñas variaciones, y una ligera tendencia a valores más negativos por efecto de la polarización del hierro



Figura 44 Voltaje del par galvánico en pH 10

La figura 45 presenta la corriente galvánica en función del tiempo de inmersión para el sistema inmerso en una solución a pH 10, donde se observa que varió entre $1x10^{-7}$ y $1x10^{-6}$ mA/cm² con un pico máximo de $1x10^{-1}$ mA/cm² al doceavo día de inmersión, coincidiendo con el pico mas negativo de voltaje (Figura 44). Esto puede atribuirse quizás a la demanda de corriente galvánica por efectos de concentración de oxígeno (humedad del ambiente) en la solución alcalina.





Figura 45 Corriente del par galvánico en pH 10

La figura 46 presenta la corriente galvánica en función del tiempo de inmersión para el sistema inmerso en una solución alcalina a pH 12, Los potenciales en pH 12 fueron de - 0.01 V con variaciones de -10 a 25 mV los primeros 7 días alcanzando un valor estable cercano a 0 mV durante la prueba realizada.







La corriente galvánica (Figura 47) observada inicia cerca de $1x10^{-1}$ mA/cm², oscilando hasta disminuir a valores mas estables entre $1x10^{-7}$ y $1x10^{-6}$ mA/cm², hasta el final de la prueba.



Figura 47 Corriente del par galvánico en pH 12





En el caso del pH 13 (Figura 48) los valores de potencial fueron en la mayor parte del tiempo valores desde 0.003 V hasta 0.038V. Se observa una tendencia hacia valores mas positivos.



Figura 48 Voltaje del par galvánico en pH 13

Los valores de corriente galvánica (Figura 49) presentan una tendencia hacia valores mayores en función del tiempo de inmersión desde 1x10⁻⁶ hasta 10⁻⁵ mA/cm². Los valores de corriente galvánica se incrementan en función del aumento de pH.





Figura 49 Corriente del par galvánico en pH 13

Se hicieron pruebas a distintos pH debido a que en las curvas de polarización los potenciales del latón son diferentes que el del acero al carbón. Para el sistema con electrodos en una relación de área de 1:1 la mayor corriente galvánica y por consiguiente mayor energía se obtuvo en una solución de pH 13, con las mayores corrientes galvánicas observadas (1x10⁻⁵ mA/cm²) y una tendencia a aumentar en 25 días de inmersión. El cambio de pH mejoraría el potencial del acero al carbón. Por lo tanto a pH 13 en electrodos sin tratamiento tuvo mejores resultados.

4.5. Electrodos tratados

Superficie del latón después del tratamiento

Para mejorar las propiedades conductoras de la pila modificando el área superficial, y por consiguiente aumentar la densidad de corriente, se realizó la posible formación de tubos nano estructurados modificando la superficie como se sugiere en la literatura a





partir de la voltametría cíclica, como se describe en el procedimiento experimental (Nitin, 2016).

Como ejemplo se presenta la voltamperimetría (entre -100 a 700 mV) obtenida en la Figura 50, donde se muestra el crecimiento de picos anódicos y catódicos en función del número de ciclos. Esto sugiere la modificación superficial y el aumento del área superficial del electrodo.



Se limpio y se anodizó tal y como se describe en el capítulo 3. El resultado de las superficies tratada son las mostradas en las imágenes ópticas (Figura 51 y 52).







Figura 51 Imagen óptica del electrodo anodizado de latón a) al sacar de la solución



Figura 52 b) después del secado con aire

a)

b)

Superficie del acero al carbón con tratamiento.

Se limpio y se anodizó tal y como se describe en el capítulo 3. El resultado de la superficie tratada son las mostradas en las imágenes (Figura 53). Se observa el cambio de coloración de la superficie después del tratamiento.




Figura 53 Electrodo de acero al carbón anodizado por 30 min

Se realizaron pruebas de anodizado con 0.05M NH₄F (fluoruro de amonio) en 3% de agua con 50ml de propilenglicol, pero la superficie del electrodo se modificaba parcialmente (Figura 54). En su fórmula química tiene $C_3H_8O_2$ a diferencia del etilenglicol el cual tiene $C_2H_6O_2$, la diferencia de carbono e hidrogeno sería el motivo por el cual el área no quede cubierta al 100%.



Figura 54 Electrodo de acero al carbón anodizado con propilenglicol





4.5.1 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

Los análisis de la superficie de los electrodos sin tratar y tratados, se realizaron en el SEM, obteniendo las siguientes imágenes (Figura 55).

Se aprecia el análisis superficial de las muestras sin tratar y tratadas por voltametría mediante el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). Este tipo de análisis es necesario para conocer las estructuras formadas sobre los electrodos metálicos.

En el latón se muestra una superficie cubierta con una capa de productos de corrosión (película) acompañada con lo que parece una forma cristalina sobre la superficie. Por otro lado se observa en la imagen (b) la superficie obtenida después del tratamiento en la solución KOH 2M, dónde la superficie presenta poros pequeños y la formación de dendritas.



b)



Figura 55 Imágenes obtenidas en el SEM del latón a) sin tratar y b) con tratamiento por voltametría cíclica





.A continuación se presenta el análisis de la superficie de los electrodos sin tratar y tratados del acero al carbón realizados en el SEM (Figura 56).

La superficie sin tratar (a), presenta productos de corrosión con hojuelas de diverso tamaño. La superficie tratada presenta nanotubos o nanoporos de diámetro de unos cuantos nanómetros, de acuerdo a lo reportado en la literatura (Nitin, 2016) para poder modificar las densidades de corriente al incrementar su área superficial.



Figura 56 Imágenes obtenidas en el SEM del acero a) sin tratar y b) con tratamiento





4.6 Voltaje y Corriente del par galvánico en pH 12

De acuerdo con la literatura (Muralidharan N., 2016), la pila de Bagdad consiste en un par galvánico de acero y bronce en solución alcalina (pH 12 y 13). El voltaje (fem: fuerza electromotriz) y corriente galvánica se presenta en las Figuras (57 y 58) obtenido durante la prueba fueron de -.1 mV a -.155 mV durante la prueba realizada por 30 días con los electrodos de trabajo tratados. Donde el comportamiento del voltaje en la celda fue variable durante los 30 días.



Figura 57 Voltaje del par galvánico con modificación en la superficie pH 12

La corriente obtenida en los 30 días de prueba, la mas baja fue de 10⁻⁷ en el día 15 y la mas alta de 10⁴ el día 7 (Figura 58).





Figura 58 Corriente del par galvánico con modificación en la superficie en pH 12

4.7 Voltaje y Corriente del par galvanico con pH 13

El voltaje obtenido durante la prueba fueron de -.34 mV a -.23 mV con variaciones en los días 10 y 17 donde se obtuvo valor de -.55mV durante la prueba realizada por 30 días con los electrodos de trabajo tratados (Figura 59).





Figura 59 Voltaje del par galvánico con modificación en la superficie en pH 13

La Figura 60 presenta la densidad de corriente galvánica para el sistema con los tratamientos de electrodo donde los valores máximos de corriente fueron los días 4 y 7 con $2x10^3$ y $1x10^2$ µa/cm² y la mínima de $1x10^{-6}$ µa/cm² el día 17.



Figura 60 Corriente del par galvánico con modificación en la superficie en pH 13





Comparando con la pila de Bagdad reportada en la literatura (Muralidharan N. , 2016) los parámetros de corriente galvánica - potencial fueron de hasta 12mA/cm² para un voltaje de celda de 0.250 Volts. Para nuestro caso fue de 10 mA/cm² y voltaje de 0.115 Volts ligeramente por debajo de lo reportado para un pH 12. Esto quizá debido a la diferencia del cátodo utilizado de latón respecto al de cobre reportado en la literatura.

4.8 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en pH 12.

Las mediciones se realizaron con el equipo Giillac durante 31 días con electrodos tratados y en soluciones de pH 12 y 13.

4.8.1 Diagrama de Nyquist y Bode pH 12.

Las figuras 61 a 63 presentan los diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase en función del tiempo obtenidas para el sistema de electrodos tratados y sumergidos en una solución alcalina de pH 12. Se observa en los diagramas de Nyquist semicírculos deprimidos en frecuencias medias acompañados con secciones lineales en baja frecuencia que corresponden al proceso de transferencia de carga y transporte de masa respectivamente. Los diagramas de Bode presentan una sección lineal (resistencia de la solución) en altas frecuencias, seguido de una sección inclinada con una o dos pendientes a frecuencias intermedias y bajas.





Las gráficas de ángulo de fase para esta muestra sugieren la presencia de dos o más constantes de tiempo para el proceso. Se obtuvieron impedancias de hasta 30000 ohm·cm² en el día 25 mientras que valores de 1500 y 2000 ohm·cm² para los días 7 y 13. En la superficie del acero se le forman productos de corrosión lo cual bloquea parcialmente la corriente, debido a la corrosión por hendidura, como se observa mas adelante en la figura 64.



Figura 61 Diagrama de Nyquist del par galvánico en pH 12







10

Frecuencia (Hz)

Figura 62 Diagrama de Bode del par galvánico en pH 12

1

100

1000

10000

Figura 63 Ángulo de fase del par galvánico en pH 12



100

0,01

0,1



4.8.2 Superficie de los electrodos de trabajo después de la prueba con pH12.

A los electrodos de acero se le formaron productos de corrosión, lo cual produjo el bloqueo parcial de la corriente. Esto parece deberse al ataque por hendidura sufrido por el electrodo alrededor de la muestra (Raichev, Veleva, & Valdéz, 2007)



Figura 64 Superficie de electrodos después de la prueba de impedancia del sistema en solución de pH 12 a) latón y b) acero al carbón

4.9 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en pH 13

Las figuras 65 a 67 presentan los diagramas de Nyquist, Bode y ángulo de fase en función del tiempo obtenidas para el sistema de electrodos tratados y sumergidos en una solución alcalina de pH 13.





4.9.1 Diagrama de Bode y Nyquist pH 13

Se observa en los diagramas de Nyquist semicírculos deprimidos en frecuencias medias que corresponden al proceso de transferencia de carga, acompañados con secciones lineales en baja frecuencia (transporte de masa) que en algunos casos se cierran hacia el eje de impedancia real, indicativo de capa límite de difusión finita (Uruchurtu Chavarín, 2011).

Los diagramas de Bode presentan una sección lineal (resistencia de la solución) en altas frecuencias, seguido de una sección inclinada con una o dos pendientes a frecuencias intermedias y bajas, terminando en algunos casos con una disminución a valores ligeramente menores del módulo de impedancia..

Las gráficas de ángulo de fase para esta muestra sugieren la presencia de dos o más constantes de tiempo para el proceso. Se obtuvieron impedancias de 2000 ohm·cm² en el día 31 y valores menores para los restantes días del orden de 200 hasta 1000 ohm·cm² para los otros días. La superficie del acero se observa atacada pero limpia comparada con la de pH12 debido a que no sufrió ataque localizado por hendidura. La superficie de latón se mantuvo limpia y casi sin ataque prácticamente como se observa en la figura 68.





Figura 65 Diagrama de Nyquist del par galvánico en pH 13



Figura 66 Diagrama de Bode del par galvánico en pH 13







Figura 67Ángulo de fase del par galvánico en pH 13





4.9.2 Superficie de los electrodos de trabajo después de la prueba con pH14

A los electrodos con tratamiento en la solución de pH 13 no se les formaron productos de corrosión pero se deterioro el tratamiento superficial en el acero (Figura 68).



Figura 68 Superficie de electrodos después de la prueba de impedancia del sistema en solución pH 13

La figura 69 presenta los módulos de impedancia en función del tiempo, para el sistema con electrodos tratados a pH 12 y 13. Esta gráfica muestra menores módulos de impedancia total para el segundo caso.





Figura 69 Módulo de impedancia para el sistema en función del tiempo de inmersión para las soluciones alcalinas a pH 12 y 13

De acuerdo a la literatura (Nitin, 2016, pág. 1037) para la batería de Bagdad (Fe/Cu) en una solución alcalina, las impedancias totales reportadas para el sistema fueron de 460 ohms-cm², mientras que en nuestro caso (Fe/CuZn) fueron de entre 1000 y 20000 ohms-cm² para pH 12 y de 200 a 2000 ohms-cm² para pH 13.





CONCLUSIONES.

De las curvas de polarización el potencial más activo, la mayor fuerza electromotriz (fem) y densidad de corriente galvánica se obtuvo con un pH 10, disminuyendo en función del pH, y por consiguiente las corrientes fueron menores a medida que se hizo mas alcalina la solución.

Existe un efecto de área en la eficacia (mayor corriente) de la pila galvánica cuando aumenta el área catódica (CuZn) debido al mayor requerimiento de corriente. Para el caso contrario (mayor área anódica) la densidad de corriente galvánica disminuye.

El tratamiento superficial de los electrodos mejora las propiedades electroquímicas del sistema. La máxima densidad de corriente galvánica y el promedio en función del tiempo, se obtuvo a un pH 12. Un orden de magnitud por encima de la obtenida a pH 13.

Las impedancias totales fueron mayores para el pH 12, coincidiendo las menores impedancias con las mayores densidades de corriente galvánica obtenidas en el tiempo. Sin embargo las menores impedancias obtenidas fueron a pH 13 en oposición a los resultados obtenidos para las densidades de corriente galvánica.

La reacción electroquímica está controlada por la reacción catódica que se lleva a cabo en el electrodo de CuZn.

Los resultados obtenidos se asemejan a los reportados en la literatura para la pila de Bagdad





CIICAD

Referencias

- (INEGI), I. N. (01 de 01 de 2015). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Obtenido de Instituto Nacional de Estadística y Geografía : http://www.beta.inegi.org.mx/app/indicadores/?t=018000200000000&ag=17#di vFV6200088954
- (INEGI), I. N. (01 de 01 de 2016). Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Obtenido de Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI): http://www.beta.inegi.org.mx/app/indicadores/?t=018000200000000&ag=17#di vFV62000889536200088954
- Aguilar, K. I. (2006). Importancia del Tratamiento de las Pilas Descartadas. *Conciencia Tecnológica*, 32.
- Bethune, D. (1993). Nature, 605.
- Briz, P. M. (1 de ENERO de 2018). *www.e-waste.mx*. Recuperado el 9 de SEPTIEMBRE de 2018, de E WASTE SOLUTIONS: http://e-waste.mx
- Cámara de Diputados del H. Congreso de la Unión. (19 de enero de 2018). *diputados.gob.mx.* Recuperado el 8 de junio de 2018, de http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/263_190118.pdf
- Cámara de Diputados del H.Congreso de la Unión. (19 de Enero de 2018). *diputados.gob.mx.* Recuperado el 11 de Junio de 2018, de http://www.diputados.gob.mx/LeyesBiblio/pdf/263_190118.pdf
- Consejería Jurídica del Poder Ejecutivo del Estado de Morelos. (1 de marzo de 2017). *marcojuridico.morelos.gob.mx.* Recuperado el 8 de junio de 2018, de http://marcojuridico.morelos.gob.mx/archivos/leyes/pdf/LRESIDUOSEM.pdf
- Corimayta, A. P. (2010). Nanotubos de Carbono. *Revista de Información Tecnología y Sociedad*, 10-14.
- Criado M, F. S. (2013). Aspectos de la corrosión y fenómenos de pasividad. En S. B. Valdez, *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial* (págs. 11-32). Barcelona, España: OmniaScience.
- Developent, O. f.-O. (Diciembre de 2017). *stats.oecd.org*. Obtenido de https://stats.oecd.org/viewhtml.aspx?datasetcode=MUNW&lang=en





- Díaz , J. C., & Arias, M. D. (Julio de 2004). *Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático*. Recuperado el 8 de Junio de 2018, de https://www.inecc.gob.mx: https://www.gob.mx/inecc
- Fernández, J. (1989). Control de la Corrosión: Estudio y medida por técnicas electroquímicas . CSIC-CSIC Press.
- Flores, E. (1995). Voltametría cíclica: la espectroscopía electroquímica. Parte I. *Revista de Química*, 9(2) 165-172.
- Flores, J. M., Duran Romero, R., & Genesca Llongueras, J. (2002). Espectropía de Impedancia Electroquímica en Corrosión. En J. G. Llongueras, *Técnicas Electroquímicas para el control y el estudio de la corrosión*. México.

García, E. S. (1997). Las pruebas electroquímicas y el potenciostato autónomo programable. *Publicación del Instituto de Investigaciones Tecnológicas*.
 Giraldo, A. V. (2016). La Era del Litio. *Revista Colombiana de Materiales* (9), 1-14.

- GÖLLNER, J. (2004). Elektrochemisches Rauschen bei der Korrosion. *Materials and Corrosion*, 727-734.
- Heidersbach, R. (2010). Metallurgy and Corrosion control in oil and gas production. En R. Heidersbach. Wiley .
- Hellmut Sarmiento Klapper, J. G. (2007). Utilización de la técnica de ruido electroquímico para la investigación y monitoreo de la corrosión. *Ingeniería & Desarrollo*, 56-72.
- Hernández, R. (2004). Espectroelectroquímica: caracterización espectroscópica de interfases electroquímicas. En *Fundamentos y Aplicaciones de la electroquímica* (pág. Capítulo IX). Mérida.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía . (16 de marzo de 2016). *inegi.gob.mx.* Recuperado el 8 de junio de 2018, de http://www.beta.inegi.org.mx/proyectos/censosgobierno/municipal/cngmd/2015/
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (16 de marzo de 2016). *inegi.gob.mx.* Recuperado el 8 de junio de 2018, de http://www.beta.inegi.org.mx/proyectos/censosgobierno/municipal/cngmd/2015/





- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (11 de abril de 2018). *Inegi.* Recuperado el 8 de junio de 2018, de Población,Hogares y Vivienda: http://www3.inegi.org.mx/sistemas/temas/default.aspx?s=est&c=17484
- J.M. Malo Tamayo, J. U. (2002). *La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión.* México : Juan Genescá Llongueras.
- J.M. Malo Tamayo, J. U. (2002). *La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión .* México: Juan Genescá Llongueras.
- J.M. Sánchez-Amaya, M. G.-R. (2009). Medida de ruido electroquímico para el estudio de procesos de corrosión de aleaciones metálicas. *Revista de Metalurgía*, 45.
 Jorge, U. C. (2011). *Método Experimental en la Corrosión .* Academia Española.
- Maffia, E. &. (2013). Estructura y propiedades de las aleaciones II. Jornadas de Investigación y Transferencia de la Facultad de Ingeniería.
- Morales Piratoba, Vera López, & Ortíz Otalora. (2010). Basic Aspects in the Interpretation of the diagrams of electochemical impedance.
- Morgan, J. (1987). Cathodic Protection. NACE International.
- Muralidharan, N. (2016). From the Junkyard to the power Grid Ambient Processing of Scrap Metals into Nanoestructured Electrodes for Ultrafast Recheargeable Batteries. ACS Energy Letter, 1034.
- Muralidharan, N. (2016). From the Junkyard to the power Grid Ambient Processing of Srap Metals into Nanoestructured Electrodes for Ultrafast Recheargeable Batteries. ACS Energy, 1034.
- Nardo Ramírez, Á. R. (2009). Electrichemical impedance spectroscopy: An effective tool for a fast microbiological diagnosis. *Biotecnología Aplicada*, 72-78.
- Nithin Muralidharan, A. S. (2016). From the Junkyard to the Power Grid: Ambient Processing of Scrap Metals into Nanoestructured Electrodes for Ultrafast Rechargeable Batteries (supporting information). ACS Energy Letters, 2.
- Nithin Muralidharan, A. S. (2016). From the Junkyard to the Power Grid: Ambient Processing of scrap Metals into Nanostructured Electrodes for Ultrafast Rechargeable Batteries (Supporting Information). ACS Energy Letters, 2.





- Nitin, M. (2016). Form the Junkyard to the power Grid Ambient Processing of Scrap Metals into Nanoestructured for Ultrafast Recheargeable Batteries. *ACS Energy Letter*, 1035.
- Nitin, M. (2016). From the Junkyard to the power Grid Ambient Processing of Scrap Metals into Nanoestructured Electrodes for Ultrafast Rechergeable Batteries. ACS Energy Letter, 1036.
- Nitin, M. (2016). From the Junkyard to the power Grid Ambient Processing of Scrap Metals into Nanoestructured Electrodes for Ultrafast Rechargeable Batteries. ACS Energy Lett, 1037.
- Orbelin, A., Endo, M., & Koyama, T. (1976). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Crist. Growth*, 32.
- Organisation for Economic Co-Operation and Development. (Diciembre de 2017). *stats.oecd.org.* Recuperado el 8 de junio de 2018, de https://stats.oecd.org/viewhtml.aspx?datasetcode=MUNW&lang=en
- Piratoba Morales, U., & MArino camargo, Á. a. (2010). Electrochemical Impedance -Interpretation of Typical Diagrams with equivalent circuits. *Dyna rev.fac.nac.minas*, 69-75.

Piratoba Morales, U., Vera López, E., & Ortíz Otalora, C. (2010). Basic Aspects in the Interpretation of the diagrams of electochemical impedance. *DYNA*, 13-19.
Radushkevich, L., & Lukyanovich, V. (1952). *Fisic. Chim*, 26.

Raichev, R., Veleva, L., & Valdéz, B. (2007). Corrosión de metales y degradación de materiales. Cinvestav.

S, I. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 56.

- S.lijima, & Ichihashi, T. (1993). "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter". *Nature*, 603.
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (23 de junio de 2006). *dof.gob.mx.* Recuperado el 11 de junio de 2018, de http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4912592&fecha=23/06/2006

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2012). *Residuos.* Recuperado el 8 de junio de 2018, de http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/pdf/Cap7_residuos.pdf





- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (11 de agosto de 2014). www.gob.mx. Recuperado el 8 de junio de 2018, de https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/134115/20_y_22.-_ACUERDO_POR_EL_QUE_SE_MODIFICA_LA_NOM-161-SEMARNAT-2011.pdf
- Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (19 de Enero de 2016). www.gob.mx. Recuperado el 8 de Junio de 2018, de https://www.gob.mx/semarnat/galerias/residuos-solidos-urbanos-la-otra-cara-dela-basura-18815
- Tamayo, J. M., & Chavarin, J. U. (2002). La técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión. México: Juan Genescá Llongueras.
- Tamayo, J. M., & J. U. (2002). *La Técnica de Ruido Electroquímico para el estudio de la Corrosión.* México: Juan Genescá Llongueras.
- Tamayo, J. M., & Uruchurtu, J. (2002). La Técnica de Ruido Electroquímico para el estudio de la Corrosión. México: Juan Genescá LLongueras.

Uruchurtu. (1984). *Ph D Thesis UMIST.* Manchester England.

Uruchurtu Chavarín, J. (2011). Método Experimental en la Corrosión. Academia Española.





ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

Jefatura de Posgrado en Sustentabilidad Energética

Calibian Scotton (

"2019, a 100 años del asesinato del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 18 de febrero de 2019.

DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ COORDINADOR DEL POSGRADO EN SUTENTABILIDAD ENERGÉTICA P R E S E N T E

加强。

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "Sistema de Generación de Energía utilizando baterías tipo BAGDAD elaboradas con materiales reciclados" que presenta la alumna Jazmin Jovanna Gómez Rayo, para obtener el título de Maestría en Sustentabilidad Energética.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprela do	40
DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA	Aprobado	Rome Guardian Tapi
DRA. MIRIAM FLORES DOMÍNGUEZ	Assobude	tup
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobado	popenell
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARIN	Apostan de (Turby -
Analysis and a second state of the sub-section of the second state of t		IV

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

DSJ*MLGE/nmc.

Av. Universidad 1001 Col. Chamilpa, Cuernavaca Morelos, México. 62209. Tel. (777) 329 70 00, Ext. 6212 / correo: merle.garcia@uaem.mx